フラックス法によるウイレマイト単結晶の成長

瀬戸口正宏・坂本千秋

(大阪工業技術試験所)

Crystal Growth of Willemite by Flux Method

By

Masahiro SETOGUCHI and Chiaki SAKAMOTO

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

Single crystals of willemite have been grown by the slow cooling flux method using Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 as solvents. The main experiments on crystal growth were carried out at soaking temperatures of 1215–1405°C and cooling rates of 3.3–5.7°C/h with Na_2MoO_4 flux which was the most promising flux, and mixtures of ZnO and SiO_2 with molar ratio of 2:1 and Zn_2SiO_4 powders prepared by solid-state reaction at 1400°C were used as starting materials. The needle-shaped willemite crystals as large as 0.36 mm in diameter and 6.0 mm long were grown from spontaneous nuclei on a wall of a Pt crucible at the soaking temperature of 1390°C. It is inferred that a precipitate of fine crystals of willemite and ZnO in glass matrix which was resulted by reaction of unsolved Zn_2SiO_4 powder excess to its solubility with the flux had scarcely acted as effective nuclei. The willemite crystals were generally colorless and transparent and often contained several columnar cavities and/or flux inclusions. An external shape of the crystal was generally hexagonal prismatic column with c -axis orientation, being bounded by $a(11\bar{2}0)$ and $r(10\bar{1}1)$ faces. Mn-doped willemite crystals were larger than pure ones, the largest having dimensions of $0.5 \times 0.5 \times 6.2$ mm. However, they contained more imperfections. When exposed to an ultraviolet light, they fluoresced a light green color.

[Received January 13, 1975]

1. 緒 言

Mn を活性化剤として固溶させたウイレマイト (Zn_2SiO_4) は蛍光体として知られている。これに、電子線または紫外線などを照射すると、波長 5250 Å 附近の緑色の蛍光を発するので、粉末状のウイレマイトは固体反応法によって工業的に製造され、蛍光灯および各種のブラウン管など、すでに実用に供されている¹⁾。また、Li, Mn などの金属イオンを固溶させると、抵抗の大きい半導体としての性質を示す²⁾。ウイレマイト単結晶は、上記の物理的性質を有すると同時に、透明で、熱的に安定かつ機械的強度が大である。したがって、レーザー素子その他の光学材料および電子材料としての応用の研究を行うのに興味ある物質である。また、詳細な物理的性質の測定および結晶構造解析など鉱物学の研究にも有用であると考えられる。

Zn_2SiO_4 は、 α , β , γ の 3 種の変態³⁾ が報告されている。安定形である α - Zn_2SiO_4 、ウイレマイトは、融点 1512°C で均一に熔融する。 β は異極鉱 ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 700°C で熱分解することによって生成する準安定形で、960°C 以上に加熱すると α に転移する。 γ は

Zn_2SiO_4 組成の酸化物または塩類の混合物を 500°C に熱した後、急冷すると生成すると報告されているが、これは新しい相か、または β のポリタイプであるかは今後の検討が必要であると考えられている。

ウイレマイトはフェナサイト構造⁴⁾を持つ菱面体晶系で、空間群および格子常数などは、 $C_{2v}^2 = R\bar{3}$, $a_0 = 8.63$ Å, $\alpha = 107^\circ 45'$, $Z = 6$ であるが、六方格子をとると、 $a_0 = 13.94$, $C_0 = 9.309$ Å, $Z = 18$ である。

ウイレマイトは、天然では、米国の New Jersey 州 Franklin の変成岩中などのように限られた地域に、 ZnO , ZnFe_2O_4 などと共生して、小針状または塊状に集合して産し、産出の稀な鉱物である⁵⁾。天然産のウイレマイト結晶は Mn, Fe その他多くの不純物を含有すること、および単結晶の分離は容易でないで、これから良質の単結晶を得ることは困難であると考えられる。そこで、純粋で完全性の良い単結晶、または必要な不純物を必要な量固溶した目的とする単結晶を得るためには、人工的に単結晶の育成を行う必要がある。また、珪酸塩鉱物の単結晶は、物性測定、窯業などの高温化学の研究および宝石などとして重要なものがあり、多くの鉱物に

ついて単結晶成長に関する研究がなされている。引上法によるオリビン⁸⁾、ムライト⁷⁾など、ブリッジマン法では雲母⁹⁾など、フラックス法では、フェナサイト⁹⁾、エメラルド¹⁰⁾、ウォラストナイト¹¹⁾など、熱水法では、水晶¹²⁾、ジルコン¹³⁾など、多数報告されている。このうち、フラックス法は、高温での溶液法であり、単結晶は、結晶組成の融点よりかなり低い温度で成長が行われるので、高融点の物質、不均一熔融するものおよび低温変態の単結晶の成長が可能である。また、成長した結晶は、一般に、自形を持ち、結晶面が良く発達しているので、鉱物の形態、物性の研究に有利である。さらに、フラックス法はマグマからの鉱物結晶の成長の過程と類推的に考えられ、天然鉱物の結晶成長の機構の研究もできる。従来において、J. Ito¹⁴⁾の珪酸鉛亜鉛の熱分解法、および坂上²⁾の水熱合成法によって、直径 0.7 mm、長さ 6 mm 程度の大きさの単結晶成長が行われている。著者らは、モリブデン酸ナトリウムおよびタングステン酸ナトリウムなどをフラックスとして、徐冷法によってウイレマイトの結晶成長を行った。実験の結果、直径 0.36 mm、長さ 6.0 mm 程度の大きさの六角柱状の単結晶を成長させることが出来たので報告する。

2. 実験方法

フラックス法は融剤法とも言われ、この方法によって単結晶を成長させる方法は、まず、融剤となる塩類などを高温で熔融し、これに目的とする結晶の成分、すなわち、出発物質が飽和するまで溶解させる。つぎに全体を徐冷して、溶解度を減少させて単結晶を晶出させる方法であるから、出発物質の調製、フラックスの適性および温度プログラムの設定などが重要である。

2.1 出発物質の調製

出発物質はつぎのように調製した。すなわち、1100°C、24時間焼成された試薬特級 ZnO と 99.5% 水晶粉末を、ウイレマイトの組成である $\text{ZnO}/\text{SiO}_2=2$ (モル比) の割合で秤量し、ポットミル中で湿式混合した。分散媒には、

Fig. 1 Microscopic photograph of willemite powder used as starting material for crystal growth.

室温では ZnO との反応性がほとんどないと考えられるエタノールを使用した。乾燥後この混合物を白金坩堝中に入れて電気炉で、1400°C、15 時間焼成反応を行った。さらに、これを瑪瑙乳鉢で微粉砕して結晶成長のための出発物質とした。X線粉末回折および図-1の顕微鏡写真から、出発物質は大きさ 10 μ 程度のウイレマイト結晶粒からなっていることがわかった。その他、ZnO と SiO_2 の混合物および $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4=4$ の混合物の出発物質についても結晶成長の実験を行った。

2.2 フラックスの選定

フラックスとしての条件は、高温において結晶組成と反応して安定な化合物を作らないが、他方、これを良く溶解することである。また、結晶中に有害な不純物の固溶の原因とならないものであって、さらに、成長した目的の結晶との分離が容易でなければならない。一般に、フラックスとしては、低融点の金属酸化物または塩類などが使用されている。本実験では、フラックスとして、Li, Na, K などの塩化物、モリブデン酸塩およびタングステン酸塩などが検討された。結果、ウイレマイト単結晶成長のためのフラックスは、 Na_2MoO_4 が最もよく、次いで Na_2WO_4 であることが分かった。そこで、主に Na_2MoO_4 をフラックスとして選定した。

2.3 結晶成長方法

78~103 g のフラックスにたいして、出発物質を 2.4 ~ 5.5 g 混合する。これを 50 cc 蓋付白金坩堝中に入れて、図-2(a) に示す電気炉を使用して、空气中で加熱した。加熱は、まず、1215~1405°C の間の範囲における所定の最高温度まで 4~6 時間かけて加熱された。つ

*Distance from upper end of furnace.

1. Thermocouple for reading.
2. Refractory.
3. SiC resistant.
4. Crucible with sample.
5. Thermocouple for control.
6. Chamotte tube.
7. Mullite tube.

Fig. 2 Schematic arrangement (a) and temperature distribution (b) of electric furnace.

Fig. 3 Schematic temperature program for crystal growth by flux method.

ぎに、その温度で 3~15 時間の範囲の所定時間、一定温度に保持した後、3.3~5.7°C/h の降温速度で約 800°C まで徐冷した。図-3 に加熱の温度プログラムを図示する。以上の操作によって結晶成長が行われた。なお、この間の坩堝附近の温度勾配(図-2(b))および温度変動は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に保った。冷却後、水によって試料中のフラックスを溶解除去して結晶の分離を行った。得られた結晶について、顕微鏡観察およびX線回折などを行った。

2.4 X線回折法

粉末法の場合は、理学電機製ローターフレックス RU-200 PL 自記X線回折装置を使用した。測定条件は、Cu K α , 45 kV, 120 mA, 時定数 1, scanning speed は $1^\circ/\text{min}$, および精密測定は内部標準として Si を使用して scanning speed を $1/8^\circ/\text{min}$ とした。単結晶法による振動写真およびワイセンベルグ写真は理学電機製ワイセンベルグカメラを使用した。

2.5 結晶面角測定

結晶の面角測定には、Stoe & Cie 社製ゴールドシュミット型複円反射測角器を使用した。

3. 結 果

3.1 結晶の成長

Zn_2SiO_4 の出発物質と 2.2 項で述べたフラックスについて実験の結果、 LiCl , Li_2MoO_4 および Li_2WO_4 など Li を含むフラックスからは、大きさ 2 mm 程度の $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 結晶が成長した¹⁵⁾。NaCl フラックスからは

A : Needle-shaped willemite crystals.
B : Unsolved residue excess to its solubility.

Fig. 4 Schematic arrangement of the grown crystals in the Pt crucible.

直径 0.1 mm, 長さ 3 mm の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が成長した。 KCl , K_2MoO_4 および K_2WO_4 フラックスからは沈澱物のみ生成した。 Na_2MoO_4 と Na_2WO_4 フラックスから、ウイレマイト単結晶は、坩堝の壁より中心に向かって、自然発生の核から針状結晶として成長した。図-4 の模式図に示す。また、出発物質は過剰に加えてあるので、未溶解の部分は坩堝の底に沈澱物となって固結した。

以上の結果、ウイレマイト単結晶成長のためのフラックスは、 Na_2MoO_4 が適当であると考えられた。そこで、2.1 項で述べた出発物質にたいして、 Na_2MoO_4 をフラックスとして最高温度を変えて実験を行った結果を表-1 に総括する。この表で、結晶の大きさとは、各実験において得られた多数の結晶のうち、大きいものから 2~3 個選んで平均したものである。成長したウイレマイト単結晶の大きさ、すなわち、結晶の長さおよび直径、さらに結晶の収量について、最高温度との関係を図-5 に表わす。図-6 の写真は、最高温度が 1215, 1330, 1375,

Table 1 Summary of crystal growth of willemite in the system $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$.

Run No.	Composition		Soaking		Cooling rate (°C/h)	Quenching temp. (°C)	Yield of crystal (g)	Crystal size	
	Na_2MoO_4 (g)	Zn_2SiO_4 (g)	Temp. (°C)	Time (h)				Diameter (mm)	Length (mm)
G2-17	96.7	3.0	1215	14.5	5.7	870	0.03	0.05	3.3
G2-16	97.1	3.0	1290	15.0	5.3	800	0.06	0.17	5.0
G2- 3	102.8	2.8 ⁺	1330	14.0	3.3	835	0.06	0.34	4.0
G2- 4	94.4	5.5 ⁺	1330	4.0	3.9	875	0.14	0.34	6.2
G2-21	78.7	2.4 ^{**}	1360	15.0	4.8	880		(Na ₂ O·2ZnO·2SiO ₂)	
G2-19	77.9	3.0	1375	9.5	4.8	700	0.07	0.28	5.8
G2-20	79.0	3.0	1390	12.0	5.2	840	0.16	0.36	6.0
G2-15	93.9	3.5	1405	3.0	4.8	870	0.15	0.36	3.5

⁺Mixture of ZnO and SiO₂ with molar ratio of 2 : 1.

^{*}MnO₂ of 0.3 g added.

^{**}ZnO of 1.6 g added.

Fig. 5 Yield and size of willemite crystal vs. soaking temperature.

Fig. 6 Willemite single crystals grown at the soaking temperatures of (a)1215, (b)1330, (c)1375, (d)1390 and (e)1405 °C from Na_2MoO_4 flux.

1390 および 1405°C の場合得られた単結晶である。表-1 と図 5~6 から明らかなように、成長結晶は著しく最高温度の影響をうけた。すなわち、①出発物質はウイレマイトの組成であれば、実験 G2-3~4 の酸化物の混合物と、焼成反応物の場合とでは差は認められない。しかし、実験 G2-21 において、 ZnO を過剰にすると直径 0.26 mm、長さ 4.0 mm の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶が得られ、ウイレマイト結晶は成長しない。②結晶の収量は、最高温度が 1215°C で 0.03 g、1405°C で 0.15 g となり、最高温度が高くなるほど増大する。③最高温度が 1290°C 以下では、長さ 3.3~5.0 mm 程度の細い針状と薄板状単結晶であるが、1330°C 以上の高い温度になると、大きく成長し、六角柱状または厚みのある板状結晶となる。1390°C のとき、大きい結晶は、長さが 6 mm、直径 0.36 mm まで成長した。④結晶の完全性と大きさから考えて、最高温度は 1390°C 附近のときが最も良好であった。Mn をドーブした場合は、比較的大きな単結

晶が成長するが、結晶中に空孔が発生しやすくなり、結晶の品質が悪くなる傾向にある。

3.2 成長結晶の観察

3.2.1 ウイレマイト単結晶の結晶形

成長したウイレマイト単結晶の結晶面のステレオ投影図を図-7 に示す。この図より、観察された主な結晶面と面角は、 $a(11\bar{2}0) \wedge r(10\bar{1}1) = 58.5^\circ$ であった。これは面角の計算値が 58.1° であることから確認される。結晶の外形は、六角柱状形を基本とするものが大部分である。図-8 の写真と模式図に示す。

Fig. 7 Stereographic projection of the grown willemite crystal.

Fig. 8 Photograph (a) and schematic illustration (b) of the willemite crystal, showing $a(11\bar{2}0)$ and $r(10\bar{1}1)$ faces.

3.2.2 単結晶中の空孔

良質で透明な結晶も存在するが、多くの場合、結晶の欠陥構造として空孔が存在する。最も普通に出現する空孔は、針状結晶の中心部において、一本または数本存在し、結晶の伸長方向すなわち c 軸方向に平行に長く伸びている。図-9 (a) に示す。直径 0.1~0.35 mm 程度の結晶にたいして、空孔の直径は 10~100 μ 程度で、かなり大きいものもある。空孔は何も入っていない場合と、フラックスの包有物を含有した場合がある。これらの空孔の断面は不規則なものも存在するが、図-9(b) に示されるように、結晶の外形と同じ六角柱状形で、いわゆる negative crystal と考えられるものもある。この種の空孔は、一般に最高温度が高く、大きい六角柱状単結晶に成長したとき出現しやすい。

Fig. 9 Willemite crystal containing columnar cavities (a) and cross section of hollow hexagonal prism (b).

3.3 螢光体ウイレマイト単結晶の成長

結晶成長に先立って、出発物質中に、固相反応法によって約 5% の Mn を固溶させておくと、Mn を固溶した淡い紫桃色を呈する結晶が成長した。この結晶は紫外線照射によって、鮮明な緑色の蛍光を発光した。図-10の写真に示す。

Fig. 10 Mn-doped willemite crystals fluorescing a light green color when they were exposed to an ultraviolet light.

3.4 X線回折の結果

X線粉末回折図、振動写真およびワイセンベルグ写真の結果、フラックスから成長した単結晶の空間群、格子常数は、 $C_{3i}^2 = R\bar{3}$ 、六方格子をとると $a_0 = 13.94$, $C_0 = 9.309 \text{ \AA}$ であり、これらはウイレマイトの文献値¹⁾と一致した。また、空孔などの欠陥の多い結晶粒もX線的には単結晶であった。測定の範囲内では双晶結晶は観察されなかった。Mn を固溶したウイレマイトは、 $a_0 = 13.94 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.311 \text{ \AA}$ でわずかな c 軸の増加があった。

4. 考 察

フラックスにたいする溶解度より過剰に加えたことによる未溶解の出発物質、および反応生成物は坩堝の底に固結した沈澱物となって存在することはすでに述べた。実験 G2-20 の沈澱物についてとった、クロスニコル偏光顕微鏡写真とX線粉末回折図を図 11~12 に示す。こ

W : willemite, Z : ZnO, G : glass matrix

Fig. 11 Microscopic photograph of precipitates between crossed nicols showing willemite and ZnO crystals in glass matrix.

W : willemite, Z : ZnO

Fig. 12 X-ray diffraction powder patterns of precipitates prepared from Na_2MoO_4 (1) and Na_2WO_4 (2) fluxes.

れらの結果、 Na_2MoO_4 と Na_2WO_4 フラックスの場合の沈澱物の結晶相は、直径 0.1 mm、長さ 1 mm 程度のウイレマイトと 0.05 mm 程度の ZnO で、これらを取り囲んでガラスマトリックスが生成していた。このことは、フラックス中への Zn_2SiO_4 の溶解析出反応の外に、フラックスと Zn_2SiO_4 沈澱物の一部分が、つぎの (1) と (2) 式で表わされるように反応するものと推定される。

(1) または (2) 式で生成する Na_2SiO_3 は、さらに ZnO や Zn_2SiO_4 などと反応して、 Na_2O -ZnO-SiO₂ 系ガラスが生成するものと推定される。このガラスの生成は、ウイレマイトの結晶成長に大きな影響を与えるものと考えられるので、つぎに最高温度が、1400°C 上下の場合にわけて考察する。

4.1 最高温度が 1400°C 以下の場合

最高温度において、その初期段階は、まず、結晶成分はフラックス中へ溶解しフラックスは飽和溶液となる。次いで、坩堝の底の沈澱物である未溶解の結晶成分の一部分がフラックスと反応してガラスが生成する。そして

微小結晶よりなっている沈澱物はこのガラス層によって覆われる。この状態は徐冷による結晶成長過程で、結晶核とはならない。したがって、結晶は坩堝の壁の自然発生の比較的少数の核からのみ成長がおり、結晶は大きく成長する。すなわち、出発物質が過剰であってもこれは結晶核の生成には関係が少ないので、成長結晶の大小、収量の多少に与える影響は少ないものと考えられる。したがって、1400°C 以下の最高温度の範囲では、最高温度が高いなど、溶解度が大きくなり、良好な結晶成長条件となるものと考えられる。

4.2 最高温度が 1400°C 以上の場合

最高温度が 1400°C 以上になると、ガラス生成反応が著しくなり、フラックス中への結晶成分の溶解反応が完了する前に、出発物質の表面がガラスによって覆われてしまい、溶解が十分行われない。さらに徐冷にさいして結晶が析出しても、1400°C 附近までは、高温のためガラスとなり易く、結晶の収量は減少するものと考えられる。したがって、このガラス生成反応速度が、結晶成長のための最高温度の上限を決定するものと考えられる。以上述べた現象は、珪酸塩化合物の単結晶成長においては常に考慮する必要があるであろう。実験結果およびこの考察から、 Na_2MoO_4 フラックスからのウイレマイト結晶成長は、1390°C 附近の最高温度が適当であると考えられる。

4. 総 括

フラックス徐冷法によって、ウイレマイトの単結晶成長実験を行って、つぎの結果が得られた。

(1) フラックスとして検討された、Li, Na, K などの塩化物、モリブデン酸塩およびタングステン酸塩のうち、 Na_2MoO_4 と Na_2WO_4 フラックスから単結晶が成長した。 Na_2MoO_4 が適当であったので、以後、フラックスとしてこれを使用した。出発物質は、合成ウイレマイト粉末を使用した。この場合、ウイレマイト組成の ZnO と SiO_2 の混合物でもよい。

(2) 1215~1405°C の実験範囲の最高温度で単結晶

は成長したが、1390°C 附近が適当で、結晶の収量は 0.16 g であった。単結晶は直径 0.36 mm、長さ 6.0 mm 程度の c 軸方向に伸びた針状結晶である。徐冷速度は 3.3~5.7°C/h の範囲で、約 800°C まで結晶成長を行った。

(3) フラックスにたいする溶解度より過剰に加えたことによる未溶解の出発物質は、少量のガラスとともに坩堝の底に固結し、単結晶は主として坩堝壁の自然発生の核から成長した。

(4) 良質の結晶の外に、内部に欠陥構造として空孔が存在する結晶、および骸晶状結晶が成長した。これは、結晶が c 軸方向のみ速く成長した結果と推定される。

文 献

- 1) 日本化学会編, “化学便覧 応用編” 丸善 (1965) p. 275-81.
- 2) 坂上登, 長谷川修三, 広田慎一郎, 和田正信, 第 14 回人工鉱物討論会講演要旨集 (1969) p. 92-93.
- 3) H.F.W. Taylor, *Am. Mineral.* **47**, 932-44 (1962).
- 4) W.L. Bragg and W.H. Zachariasen, *Zeit. Krist.* **72**, 518 (1930).
- 5) E.S. Dana and W.E. Ford, “A Textbook of Mineralogy” John Wiley & Sons, Inc. (1962) p. 601.
- 6) H. Takei and T. Kobayashi, *J. Crystal Growth* **23**, 121-24 (1974).
- 7) W. Guse and D. Mateika, *J. Crystal Growth* **22**, 237-40 (1974).
- 8) 松下徹, “新しい工業材料の化学 B-11”, 永井彰一郎編, 金原出版 (1968) p. 39-57.
- 9) 進藤勇, 小松啓, 児島弘直, 第 19 回人工鉱物討論会講演要旨集 (1974) p. 85-86.
- 10) E.M. Flanigen, D.W. Breck, N.R. Mumbach and A.M. Taylor, *Am. Mineral.* **52**, 744-72 (1967).
- 11) 瀬戸口正宏, 坂本千秋, 窯協 **75**, 325-29 (1967).
- 12) 滝貞男, 窯協 **71**, C 157-62 (1963).
- 13) R. Uhrin, R.F. Belt and R.C. Puttbach, *J. Crystal Growth* **21**, 65-68 (1974).
- 14) J. Ito, *Am. Mineral.* **53**, 231-40 (1968).
- 15) M. Setoguchi and C. Sakamoto, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 674-76 (1974).

(1/13/1975 受付)